

EUR 5. f

COMPAGNIE GENERALE DE TELEGRAPHIE SANS FIL (C.S.F.)
Paris IX (France)

COMPAGNIE INDUSTRIELLE DES COMBUSTIBLES ATOMIQUES FRITES (C.I.C.A.F.)
Corbeville par Orsay (France)

**PERFECTIONNEMENT AU FRITTAGE DE L'OXYDE D'URANIUM
EN VUE D'AUGMENTER SA CONDUCTIBILITE THERMIQUE**

par

J. Peyssou et P. Hirtz (C.S.F.)
R. Hauser et S. Ezran (C. I. C. A. F.)

MARS 1962



COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE
Programme commun de recherches EURATOM-USA
Rapport du Contrat N° 004-60-3-RDF

AVERTISSEMENT

Le présent document a été élaboré sous les auspices de la Commission de la Communauté Européenne de l'Energie Atomique (EURATOM) en application du programme commun défini par l'Accord de coopération, signé le 8 novembre 1958, entre le gouvernement des Etats-Unis d'Amérique et la Communauté Européenne de l'Energie Atomique.

Il est précisé que la Commission d'EURATOM, le gouvernement des Etats-Unis, la United States Atomic Energy Commission, leurs contractants, ou toutes personnes agissant en leur nom :

- 1° - Ne garantissent pas explicitement ou implicitement l'exactitude, le caractère complet ou l'utilité des informations contenues dans le présent document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé quelconques divulgués dans le présent document ne portent pas atteinte à des droits privés.
- 2° - N'assument aucune responsabilité quant à l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou de procédés quelconques divulgués dans le présent document, ni quant aux dommages résultant de ladite utilisation.

Ce rapport est vendu au prix de 30 francs belges, sur demande adressée à : PRESSES ACADEMIQUES EUROPEENNES - 98, chaussée de Charleroi, Bruxelles 6.

Le paiement se fait par versement :

- à la BANQUE DE LA SOCIETE GENERALE (Agence Ma Campagne) compte N° 964.558,
- à la BELGIAN AMERICAN BANK and TRUST COMPANY - New York - compte N° 121.86,
- à la LLOYDS BANK (Foreign) Ltd. - 10 Moorgate - London E.C. 2,

en mentionnant la référence : "EUR 5. f, Perfectionnement au frittage de l'oxyde d'uranium en vue d'augmenter sa conductibilité thermique".

EUR 5.f

PERFECTIONNEMENT AU FRITTAGE DE L'OXYDE D'URANIUM EN VUE D'AUGMENTER SA CONDUCTIBILITE THERMIQUE - par J. Peyssou et Hirtz (C.S.F.) - R. Hauser et S. Ezran (C.I.C.A.F.)

Compagnie Générale de Télégraphie sans Fil (C.S.F.) - Paris IX (France)

Compagnie Industrielle des Combustibles Atomiques Frittés (C.I.C.A.F.) - Corbeville par Orsay (France).

Programme commun de recherches EURATOM - USA,
Rapport du Contrat N° 004-60-3 RDF,
Bruxelles, Mars 1962 - pages 11 + fig. 16.

Le présent rapport expose les travaux réalisés et les résultats obtenus au cours de la première année d'étude du Contrat 004-60-3 RDF relatif à l'amélioration de la conductivité thermique de l'oxyde d'uranium par introduction d'additifs favorisant le frittage.

Les additifs étudiés sont les oxydes de Cérium, Lanthane, Yttrium, Niobium, Calcium et Baryum pour des concentrations inférieures à 2 % en mole. Dans les essais hors pile qui ont été réalisés les quatre premiers additifs ont donné pour la concentration de 1/4 % des résultats encourageants et qu'il est sans doute possible d'améliorer.

Le rapport précise les conditions de préparation, de mesure et de contrôle des échantillons ainsi que les résultats des mesures physiques complémentaires permettant de caractériser l'action de l'additif. Une part importante est consacrée à l'étude de la microstructure.

EUR 5.f

IMPROVEMENT OF URANIUM OXIDE SINTERING WITH A VIEW TO INCREASING ITS THERMAL CONDUCTIVITY - by J. Peyssou and Hirtz (C.S.F.) - R. Hauser and S. Ezran (C.I.C.A.F.)

Compagnie Générale de Télégraphie sans Fil (C.S.F.) - Paris IX (France)

Compagnie Industrielle des Combustibles Atomiques Frittés (C.I.C.A.F.) - Corbeville par Orsay (France).

EURATOM - US Joint Research Program,
Report on Contract No. 004-60-3 RDF,
Brussels, March 1962, pages 11 + fig. 16.

This report covers the work carried out and the results obtained during the first year of Contract 004-60-3 RDF, which concerns the improvement of the thermal conductivity of uranium oxide by the introduction of additives to enhance sinterability.

The additives studied were the oxides of cerium, lanthanum, yttrium, niobium, calcium and barium for concentrations lower than 2 % mol. In the out-of-pile tests which were carried out, the first four additives provided, for a concentration of 1/4 %, results which were encouraging and which can no doubt be improved upon.

The report specifies the conditions for preparing, measuring and checking the samples as well as additional physical measurements which enable the action of the additive to be characterized. A considerable part of the work is devoted to a study of the microstructure.

EUR 5.f

IMPROVEMENT OF URANIUM OXIDE SINTERING WITH A VIEW TO INCREASING ITS THERMAL CONDUCTIVITY - by J. Peyssou and Hirtz (C.S.F.) - R. Hauser and S. Ezran (C.I.C.A.F.)

Compagnie Générale de Télégraphie sans Fil (C.S.F.) - Paris IX (France)

Compagnie Industrielle des Combustibles Atomiques Frittés (C.I.C.A.F.) - Corbeville par Orsay (France).

EURATOM - US Joint Research Program,
Report on Contract No. 004-60-3 RDF,
Brussels, March 1962, pages 11 + fig. 16.

This report covers the work carried out and the results obtained during the first year of Contract 004-60-3 RDF, which concerns the improvement of the thermal conductivity of uranium oxide by the introduction of additives to enhance sinterability.

The additives studied were the oxides of cerium, lanthanum, yttrium, niobium, calcium and barium for concentrations lower than 2 % mol. In the out-of-pile tests which were carried out, the first four additives provided, for a concentration of 1/4 %, results which were encouraging and which can no doubt be improved upon.

The report specifies the conditions for preparing, measuring and checking the samples as well as additional physical measurements which enable the action of the additive to be characterized. A considerable part of the work is devoted to a study of the microstructure.

EUR 5.f

IMPROVEMENT OF URANIUM OXIDE SINTERING WITH A VIEW TO INCREASING ITS THERMAL CONDUCTIVITY - by J. Peyssou and Hirtz (C.S.F.) - R. Hauser and S. Ezran (C.I.C.A.F.)

Compagnie Générale de Télégraphie sans Fil (C.S.F.) - Paris IX (France)

Compagnie Industrielle des Combustibles Atomiques Frittés (C.I.C.A.F.) - Corbeville par Orsay (France).

EURATOM - US Joint Research Program,
Report on Contract No. 004-60-3 RDF,
Brussels, March 1962, pages 11 + fig. 16.

This report covers the work carried out and the results obtained during the first year of Contract 004-60-3 RDF, which concerns the improvement of the thermal conductivity of uranium oxide by the introduction of additives to enhance sinterability.

The additives studied were the oxides of cerium, lanthanum, yttrium, niobium, calcium and barium for concentrations lower than 2 % mol. In the out-of-pile tests which were carried out, the first four additives provided, for a concentration of 1/4 %, results which were encouraging and which can no doubt be improved upon.

The report specifies the conditions for preparing, measuring and checking the samples as well as additional physical measurements which enable the action of the additive to be characterized. A considerable part of the work is devoted to a study of the microstructure.

EUR 5.f

COMPAGNIE GENERALE DE TELEGRAPHIE SANS FIL (C.S.F.)
Paris IX (France)

COMPAGNIE INDUSTRIELLE DES COMBUSTIBLES ATOMIQUES FRITTES (C.I.C.A.F.)
Corbeville par Orsay (France)

**PERFECTIONNEMENT AU FRITTAGE DE L'OXYDE D'URANIUM
EN VUE D'AUGMENTER SA CONDUCTIBILITE THERMIQUE**

par

J. Peyssou et P. Hirtz [C.S.F.]
R. Hauser et S. Ezran [C. I. C. A. F.]

MARS 1962



COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE
Programme commun de recherches EURATOM-USA
Rapport du Contrat N° 004-60-3-RDF

TABLE DES MATIERES

	page
1 - INTRODUCTION	5
2 - RESUME DES PRINCIPAUX RESULTATS	6
3 - DESCRIPTION DES TRAVAUX	6
3.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS	6
3.1.1 Additifs utilisés	6
3.1.2 Mode de fabrication	6
3.1.3 Contrôle	7
3.2 MESURE DES CONDUCTIVITES THERMIQUES	7
3.2.1 Appareillage	7
3.2.2 Mode opératoire	7
3.2.3 Précision des mesures	8
3.3 MESURES SPECIALES	8
3.4 MESURES ANNEXES	8
3.4.1 Densité	8
3.4.2 Mesure de la microdureté	9
3.4.3 Coefficient de dilatation linéaire	9
3.4.4 Chaleur spécifique	9
3.4.5. Stoechiométrie	9
3.5 MICROSTRUCTURE DES PASTILLES FRITTEES	10
4 - DISCUSSION DES RESULTATS	10
5 - CONCLUSION	11

LISTE DES FIGURES

	page
Figures 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6	12
Figures 7 - 8 - 9 - 10 - 11 - 12	13
Figures 13 - 14 - 15 - 16 - 17 - 18	14

LISTE DES GRAPHIQUES

Graphique 1 - Conductivité thermique - Schéma de principe	15
Graphique 2 - $\text{UO}_2 + \text{CeO}_2$	16
Graphique 3 - $\text{UO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3$	17
Graphique 4 - $\text{UO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	18
Graphique 5 - $\text{UO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$	19
Graphique 6 - $\text{UO}_2 + \text{BaO}$	20
Graphique 7 - $\text{UO}_2 + \text{CeO}_2$ (nitrate en solution alcoolique)	21
Graphique 8 - $\text{UO}_2 + \text{LaO}_3$ (nitrate en solution alcoolique)	22
Graphique 9 - $\text{UO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ (nitrate en solution alcoolique)	23
Graphique 10 - $\text{UO}_2 + \text{CaO}$ (nitrate en solution alcoolique)	24
Graphique 11 - Conductivité thermique de l' UO_2 (mesure faite à la SNECMA) .	25
Graphique 12 - Dilatation $\frac{\Delta l}{l_0} \times 350$	26
Graphique 13 - Dilatation $\frac{\Delta l}{l_0} \times 10^3$	27

PERFECTIONNEMENT AU FRITTAGE DE L'OXYDE D'URANIUM EN VUE D'AUGMENTER SA CONDUCTIBILITE THERMIQUE.

RESUME

Le présent rapport expose les travaux réalisés et les résultats obtenus au cours de la première année d'étude du Contrat 004-60-3 RDF relatif à l'amélioration de la conductivité thermique de l'oxyde d'uranium par introduction d'additifs favorisant le frittage.

Les additifs étudiés sont les oxydes de Cérium, Lanthane, Yttrium, Niobium, Calcium et Baryum pour des concentrations inférieures à 2 % en mole. Dans les essais hors pile qui ont été réalisés les quatre premiers additifs ont donné pour la concentration de 1/4 % des résultats encourageants et qu'il est sans doute possible d'améliorer.

Le rapport précise les conditions de préparation, de mesure et de contrôle des échantillons ainsi que les résultats des mesures physiques complémentaires permettant de caractériser l'action de l'additif. Une part importante est consacrée à l'étude de la microstructure.

SUMMARY

This report covers the work carried out and the results obtained during the first year of Contract 004-60-3 RDF, which concerns the improvement of the thermal conductivity of uranium oxide by the introduction of additives to enhance sinterability.

The additives studied were the oxides of cerium, lanthanum, yttrium, niobium, calcium and barium for concentrations lower than 2 % mol. In the out-of-pile tests which were carried out, the first four additives provided, for a concentration of 1/4 %, results which were encouraging and which can no doubt be improved upon.

The report specifies the conditions for preparing, measuring and checking the samples as well as additional physical measurements which enable the action of the additive to be characterized. A considerable part of the work is devoted to a study of the microstructure.

1 - INTRODUCTION

Le présent rapport fait état des travaux exécutés au titre du contrat 004-60-3RDF passé par la Commission d'Euratom dans le cadre du Programme Commun de Recherche et de Développement de l'Accord de Coopération Euratom-Etats Unis et couvrant la période du 1/3/60 au 15/4/61. Cette étude avait pour objet d'examiner les possibilités d'améliorer la conductivité thermique de l'oxyde d'uranium par l'introduction d'additifs.

Le principal travail réalisé a été :

- la construction de deux appareils pour la mesure des conductivités thermiques des échantillons d'UO₂, avec et sans additifs. Ces deux appareils quoique identiques dans leur principe se différencient par quelques détails importants.
- la réalisation de quarante préparations de deux kilogrammes chacune avec les six additifs prévus au contrat introduits en proportion variable et de différentes manières.
- le contrôle des échantillons surtout en densité et en concentration et le choix des échantillons utilisables pour les mesures.
- les mesures de conductivité thermique.
- les travaux annexés : mesure de porosité, stoechiométrie, microdureté, examen micrographique, dilatométrie, etc.

2 - RESUME DES PRINCIPAUX RESULTATS

D'une manière générale les concentrations les plus faibles (1/4 % en mole) des oxydes de Cérium, Yttrium, Lanthane et Niobium ont donné les résultats les plus encourageants avec des améliorations de conductivité de l'ordre de 15 à 20 % par rapport à l'échantillon sans additif. Les oxydes de Calcium et Baryum n'ont donné que des échantillons de faibles densité et conductivité thermique. Les oxydes introduits sous forme de nitrate en solution alcoolique ont donné des résultats qui confirment les premiers bien que la reproductibilité soit moins bonne.

3 - DESCRIPTION DES TRAVAUX

3.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS

3.1.1 Additifs utilisés

Les additifs utilisés sont : les oxydes alcalinoterreux CaO et BaO.
Les oxydes de terres rares : Cérium, Lanthane, Yttrium.
L'oxyde de Niobium.

Ces additifs ont été introduits en faible proportion 1, 1/2, 1/4 de mole pour cent. Nous avons également envisagé 2 %, le but recherché étant de répartir l'additif dont une trop forte proportion ne peut que nuire à la conductivité thermique.

Le choix des additifs est motivé par les raisons suivantes :

CeO₂ et Y₂O₃ sont cubiques à face centrée comme UO₂
La₂O₃ est hexagonal, mais le mélange UO₂La₂O₃ est toujours cubique
CaO et BaO sont cubiques et sont susceptibles en petite quantité de s'insérer dans le réseau.
Nb₂O₅ donne avec UO₂ une phase liquide.

3.1.2 Mode de fabrication

L'additif a été introduit soit à l'état de poudre finement divisée avant broyage soit à l'état de solution alcoolique pendant le malaxage. Les poudres utilisées sont :

CeO₂, Nb₂O₅, Y₂O₃, La₂O₃, Co₃Ca, Co₃Ba.

Les solutions alcooliques sont les nitrates de Cérium, Calcium, Lanthane, Yttrium. Toutes les préparations ont été faites avec le même lot d'oxyde d'uranium, le lot L, dont les caractéristiques physiques sont les suivantes :

- Surface spécifique 2,5 m²/g
- Stoechiométrie $\frac{O}{U} = 2,07$
- Densité apparente non tassée 1,6
- Densité apparente tassée 1,9

Analyse spectrographique (les teneurs sont données en p.p.m.)

Si	Fe	Cr	Ni	Mn	Pb	Cu	B	P	Al	Mo
55	55	10,5	11,7	2,5	9,6	10	0,1	50	50	50

La préparation des échantillons comprend : le broyage, le séchage, l'ajout du liant (camphre et stéarine), le malaxage, la granulation, le séchage et le tamisage du granulé, le pressage, le frittage et la rectification.

Précisons les conditions de frittage dont le rôle est essentiel quant à la qualité du produit obtenu :

- Température de frittage : 1650°C
- Durée du palier à 1650°C : 6 heures
- Montée en température : 80°C/heure
- Palier intermédiaire : 110°C pendant 2 heures
- Atmosphère : Ammoniac craqué

- Contrôle des températures : pyromètre optique
- Sonde de régulation : thermocouple platine rhodié 10 %
" " 40 %

3.1.3 Contrôle

Les pièces sont contrôlées en densité et en impuretés par spectrographie.

Le contrôle des densités nous a conduits à refritter les pièces ayant une densité insuffisante et à choisir pour les mesures les pièces ayant les meilleures densités, ceci chaque fois qu'il a été possible de le faire. Certains additifs, les oxydes de Calcium et de Baryum, introduits sous forme de carbonates ont toujours donné des densités inférieures à 90 % de la densité théorique.

Le contrôle spectrographique nous a montré qu'il n'était possible de garantir la présence de l'additif après frittage qu'avec une approximation de 10 % à cause de l'imprécision des mesures spectrographiques et éventuellement de l'hétérogénéité de répartition de l'additif. On pourrait probablement perfectionner le dosage des additifs en entreprenant des essais systématiques par différentes méthodes de contrôle (analyse spectrographique, fluorescence X etc.).

3.2 MESURE DES CONDUCTIVITES THERMIQUES

3.2.1 Appareillage

Nous avons conçu et réalisé pour les mesures de conductivité thermique deux appareils basés sur le même principe. L'échantillon est un cylindre de diamètre 20 mm et de longueur 23 mm. Il est disposé en série avec un cylindre en fer ARMCO de même diamètre qui est traversé par le même flux de chaleur, aux pertes latérales près qui sont de l'ordre de 6 % pour les mesures à 400°C de température moyenne. Le chauffage se fait par le dessus avec un four à filament de molybdène. Le refroidissement se fait par circulation d'eau à la partie inférieure du témoin de fer ARMCO. L'ensemble se trouve dans une enceinte sous vide secondaire afin d'éliminer les pertes par convection. Quatre thermocouples sont disposés de manière à prendre le gradient thermique dans l'échantillon et dans le témoin. Il est possible de faire des mesures jusqu'à 500°C de température moyenne.

3.2.2 Mode opératoire

On peut diviser l'ensemble des mesures effectuées en deux groupes :

- Echantillons avec additif introduit à l'état de poudre dont les mesures ont été faites au laboratoire de la C.S.F. à Puteaux.
- Echantillons avec additif introduit à l'état de nitrate en solution alcoolique dont les mesures ont été faites à C.I.C.A.F.

Les échantillons du premier groupe ont donné en général des structures plus régulières et des densités plus reproductibles que les échantillons du deuxième groupe.

L'évacuation pendant le frittage du peroxyde d'azote engendre quelquefois des fissures apparentes ou intérieures.

Les courbes représentant la conductivité thermique en fonction de la température moyenne ont été tracées. Elles sont jointes au rapport.

Avec l'appareil n° 1, le gradient thermique dans l'échantillon a été déterminé en mesurant les températures dans les thermodes en fer de part et d'autre de l'échantillon. La conductivité thermique est alors calculée en tenant compte de la conductance thermique des contacts qui a été préalablement étalonnée. Sa valeur moyenne = $0,0443 \text{ cal. s}^{-1} \text{ C}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ a été trouvée très sensiblement constante pour six températures variant de 150° à 500° C.

Pour calculer la conductivité thermique K de l'échantillon on applique la formule :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k} - \frac{1}{1 \times 0,0443}$$

k : conductivité mesurée
1 : longueur de l'échantillon
K : conductivité de l'échantillon

Les premières mesures ont été faites en interposant une feuille d'aluminium entre l'échantillon et les thermodes. Nous l'avons remplacée par la suite par une feuille d'argent parce que la fusion de l'aluminium pendant les mesures aux températures les plus élevées modifie la résistance des contacts et la formule précédente devient inutilisable. Nous avons naturellement étalonné de la même manière les contacts avec feuille d'argent.

Avec l'appareil n° 2 nous avons pris le gradient thermique dans l'échantillon en introduisant des thermocouples type Soderl dans des trous de 1 mm de diamètre percés dans l'échantillon. La résistance des contacts a moins d'importance dans ce cas. Les contacts doivent être cependant assez bons pour ne pas perturber le parallélisme des lignes de flux. Cette méthode présente par rapport à la précédente autant d'avantages que d'inconvénients. En évitant les résistances de contact on a sans doute une valeur plus précise du gradient thermique dans l'échantillon, en revanche les mesures sont moins reproductibles, les thermocouples étant introduits chaque fois dans l'échantillon au lieu d'être définitivement solidaires de l'appareillage.

3.2.3 Précision des mesures

D'une manière générale nous avons constaté que le même échantillon mesuré plusieurs fois donnait des courbes décalées de 5 à 6 % mais que deux échantillons différents de même nature donnent des courbes dont le décalage est plus important et peut atteindre et même dépasser 10 %. La dispersion entre échantillons semble très supérieure à la dispersion des mesures. Cette dispersion entre échantillons est supérieure pour les additifs introduits sous forme de nitrates que pour les additifs introduits sous forme de poudre. Il n'est donc pas utile d'envisager des mesures plus précises tant qu'on n'aura pas amélioré la qualité des échantillons avec additifs. Mais il est par contre possible par la multiplicité des essais de connaître l'orientation des phénomènes. Ainsi les concentrations de l'ordre de 1/2 à 1/4 % semblent d'une manière générale les plus favorables aux températures où nous avons travaillé.

3.3 MESURES SPECIALES

Nous avons fait faire à la SNECMA une mesure de conductivité thermique sur un échantillon d'UO₂ sans additif jusqu'à 1450°C. Les courbes sont jointes au rapport.

On constate que les valeurs trouvées pour les températures de 200° à 500°C sont voisines des valeurs que nous avons trouvées nous mêmes.

Nous avons effectué quelques mesures sur des échantillons percés de part en part le long d'un diamètre de deux trous de 3/10 mm de diamètre distants de 4 à 5 mm. Nous avons utilisé pour ces mesures des thermocouples de 8/100 de diamètre en chromel alumel. Les valeurs trouvées pour le nitrate d'Yttrium s'alignent assez bien avec les mesures précédentes. Pour le nitrate de Cérium, les conductivités trouvées sont très nettement inférieures.

Les mesures effectuées sont les suivantes :

Additifs	K	TM	Ecart de Température
1 % Y ₂ O ₃ (nitrate en solution alcoolique)	0,0095	519	126°
1/2 % CeO ₂ (nitrate en solution alcoolique)	0,0075	509	101°
2 % Y ₂ O ₃ (à l'état de poudre)	0,0094	485	114°

3.4 MESURES ANNEXES

Les mesures physiques complémentaires ont été faites avec un appareillage existant au laboratoire C.S.F. à Puteaux.

3.4.1 Densité

- densité apparente
- densité dite semi-vraie; c'est la densité après broyage de la poudre dont les grains sont inférieurs à 3/10 mm
- macroporosité en volume.

additifs	densité apparente	densité semi-vraie	macroporosité en %
sans additif	10,13	10,43	2,6
1 mole % CeO ₂	10	10,43	4,1
1/2 mole % CeO ₂	10,24	10,46	4,1
1/4 " " "	10,20	10,63	4
2 " " "	10,18	10,56	3,6
1 mole % La ₂ O ₃	10,03	10,38	3,36
1/2 " " "	10,24	10,55	2,94
1/4 " " "	10,28	10,54	2,56
1 mole % Nb ₂ O ₅	10,68	10,89	1,83
1/2 " " "	10,72	10,89	1,56
1/4 " " "	10,36	10,70	2,9
1 mole % BaO	9,78	10,38	5,79
1/2 " " "	9,47	10,32	8,23
1/4 " " "	9,20	10,76	14,5
1/8 mole % CeO ₂	10,12	10,55	4,07
1/8 mole % La ₂ O ₅	10,13	10,52	3,7
1/2 mole % Y ₂ O ₃	10,17	10,68	4,77

On constate que les densités sont particulièrement élevées avec addition d'oxyde de Niobium et sont très faibles avec addition d'oxyde de Baryum. Les conductivités thermiques sont également meilleures dans le premier cas que dans le second.

3.4.2 Mesure de la microdureté

Cette mesure consiste à déterminer l'enfoncement d'une pyramide en diamant en fonction de la charge appliquée. Les échantillons sont polis et attaqués.

Les microduretés déterminées sont :

Additifs	DV (kg/mm ²)
sans additif	430
1 mole % CaO ₂	540
1/2 " " "	580
1/4 " " "	590
2 " " "	560
1 mole % La ₂ O ₃	580
1/2 " " "	520
1/4 " " "	560
1 mole % Nb ₂ O ₅	650
1/2 " " "	750
1/4 " " "	650
1 mole % BaO	400
1/2 " " "	420
1/4 " " "	400
1/2 mole % Y ₂ O ₃	560

On constate que, à l'exception de l'oxyde de baryum, tous les autres additifs ont donné une augmentation de la microdureté, surtout l'oxyde de Niobium.

3.4.3 Coefficient de dilatation linéaire

Nous avons fait deux séries de mesures :

L'une jusqu'à 1000°C qui a donné les résultats suivants :

additifs	coefficient de dilatation
Yttrium	98,4 x 10 ⁻⁷
Lanthane	96 x 10 ⁻⁷
Calcium	100 x 10 ⁻⁷

L'autre jusqu'à 1500°C pour les échantillons avec oxydes d'Yttrium et de Lanthane. Les résultats sont représentés par les courbes jointes. Vers 1500°C la dilatation n'est plus linéaire, surtout pour l'oxyde de lanthane.

3.4.4 Chaleur spécifique

L'échantillon d'oxyde d'uranium naturel est chauffé à l'air libre. La chaleur spécifique moyenne est de 0,069 Cal/g entre 25 et 80°C. Cette valeur est donnée seulement à titre indicatif.

3.4.5 Stoechiométrie

Nous avons mesuré le rapport stoechiométrique $\frac{O}{U}$ de 5 échantillons. Les résultats sont les suivants :

Additifs	O/U
1/2 % Y_2O_3	1,90
2 % CeO_2	1,96
1/2 % Co_3Ba	1,92
1/2 % La_2O_3 (nitrate en solution alcoolique)	1,97
1/2 % Y_2O_3 (nitrate en solution alcoolique)	1,90

La présence de l'additif peut introduire dans les mesures une erreur qu'il est difficile d'estimer.

3.5 MICROSTRUCTURE DES PASTILLES FRITTEES

3.5.1

L'étude de la microstructure des échantillons a été faite au microscope optique par observations de surfaces planes, polies au diamant. Les joints de grains ont été révélés par attaque à l'acide nitrique dilué.

3.5.2

L'examen à faible grossissement a permis de déceler la présence de macrodéfauts et d'en repérer le mode de répartition au sein du fritté. Les principales anomalies microstructurales observées ont été les suivantes :

- une porosité importante répartie assez uniformément (figure 1)
- une porosité importante inégalement répartie soit sous forme de gros pores (figures 2 à 6) soit en régions de faible étendue à porosité homogène (figure 8)
- une fissuration en communication avec les macropores (figures 2, 4, 7 et 9)
- une matérialisation par un chapelet de pores des limites des granulés préexistant au frittage (figures 3, 10 et 11).

Dans le cas de l'oxyde de Lanthane, l'ajout de cet additif à l' UO_2 soit sous forme de nitrate soit sous forme d'oxyde peut conduire à des défauts microstructuraux importants (figures 7 à 11).

3.5.3

L'observation à fort grossissement (figures 12 à 18) a permis de mettre en évidence la présence d'une phase secondaire dans le cas de Nb_2O_5 (figures 16, 17 et 18).

Cette phase, non cubique, qui doit être de toute évidence constituée essentiellement d'oxyde de Niobium, se trouve aux joints et à l'intérieur des grains (figure 17). Elle apparaît sous forme de globules à éclat métallique dont le nombre est d'autant plus important que la teneur en oxyde est plus grande.

Dans le cas des autres additifs, aucune précipitation ou phase secondaire n'a pu être décelée.

3.5.4

La conductibilité thermique étant intimement liée à la microstructure des échantillons et aux défauts de frittage tels que ceux observés ci-dessus, il apparaît absolument nécessaire d'effectuer l'étude du frittage du bioxyde d'uranium avec additifs pour pouvoir progresser dans la connaissance de l'action des additifs sur la conductibilité thermique de l' UO_2 .

4 - DISCUSSION DES RESULTATS

Les additifs introduits en faible proportion (1/2 à 1/4 %) présentent un intérêt certain pour l'amélioration de la conductibilité thermique de l'oxyde d'uranium par amélioration du frittage. Ce résultat est valable pour les oxydes de Cérium, Lanthane, Yttrium et Niobium.

Les courbes que nous avons tracées ne doivent pas être considérées comme définitives. La dispersion des mesures est importante et les différents échantillons ne se ressemblent pas assez. Il est certainement possible de perfectionner les résultats obtenus par une étude plus approfondie et particulière à chaque additif, limitée aux cas les plus prometteurs. On doit pouvoir fritter des échantillons avec additif, avec la certitude d'obtenir la meilleure structure possible et la meilleure conductibilité thermique.

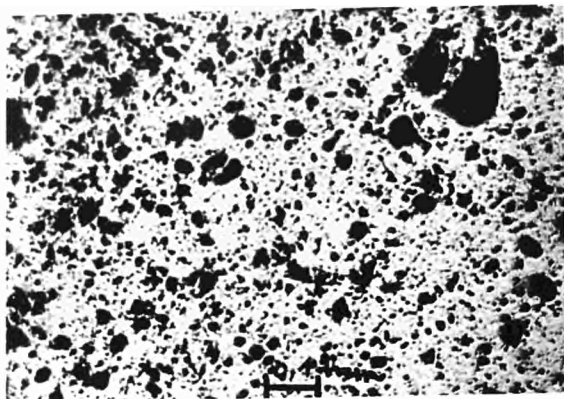
Il est également nécessaire d'entreprendre des essais à température plus élevée, où il faut s'attendre à des résultats tout à fait différents parce que les lois qui régissent l'écoulement de la chaleur changent quand le libre parcours moyen des phonons devient du même ordre de grandeur que la dimension du cristal.

5 - CONCLUSION

On peut dire que l'étude que nous avons faite n'a pas épuisé le problème de l'amélioration de la conductivité thermique par introduction d'additifs favorisant le frittage; elle l'a cependant dégrossi.

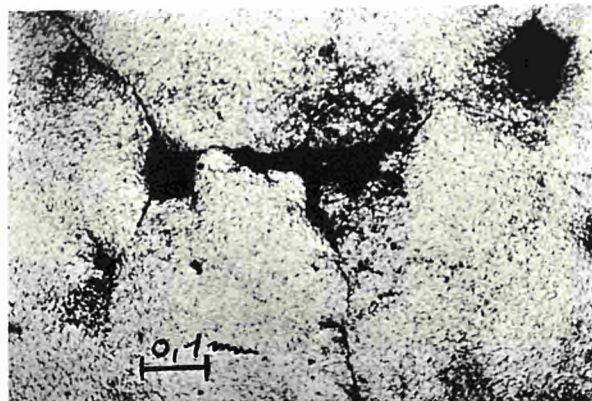
Nos résultats semblent être assez différents de ceux qui ont été obtenus par SYLCOR (rapport SCNC - 294). Il convient cependant de remarquer que SYLCOR a exploré un domaine de température plus élevé, en particulier entre 400 et 800°C de température moyenne, alors que nous avons surtout travaillé entre 200 et 500°C. Il nous paraît donc important de poursuivre notre étude pour des températures plus élevées.

D'autre part le rapport A E C L 1096 de l'Atomic Energy of Canada Limited, montre l'influence importante de la microstructure et de la stoechiométrie sur la conductivité thermique. La multiplicité des paramètres qui interviennent peut expliquer le désaccord entre les différents expérimentateurs. Finalement l'action d'un additif peut être très différente suivant les conditions de préparation et de frittage des échantillons qui le contiennent.



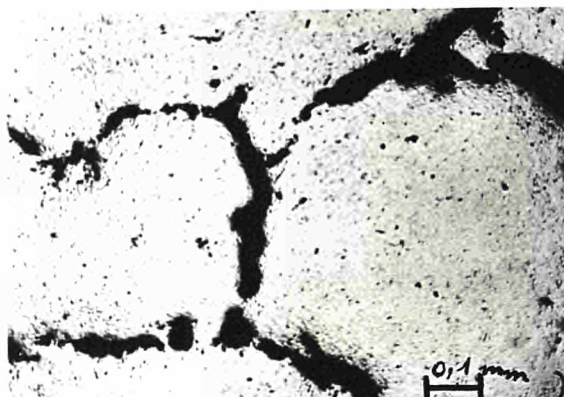
1 - UO_2 sans additif

× 85



2 - 1 % Ce O_2

× 85



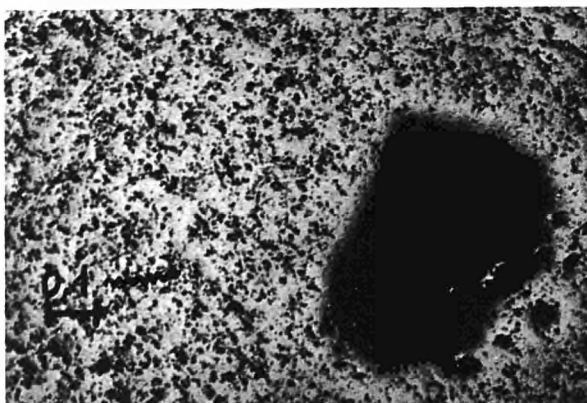
3 - $\frac{1}{2}$ % Ce O_2

× 85



4 - $\frac{1}{4}$ % La_2O_3

× 85



5 - $\frac{1}{2}$ % La_2O_3

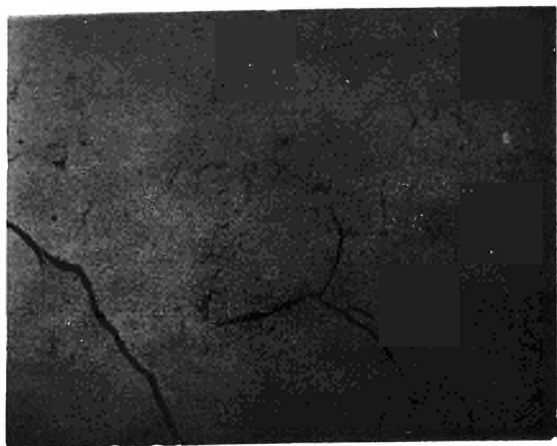
× 85



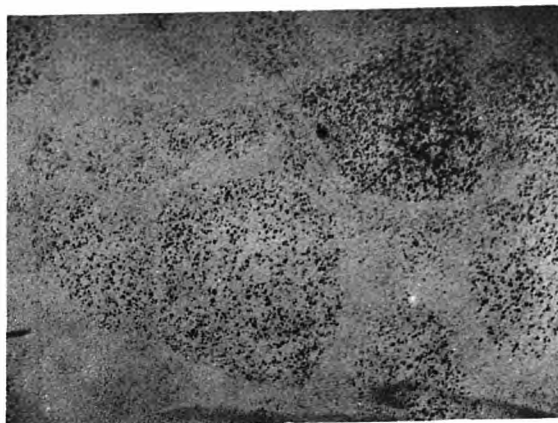
6 - 1 % Nb_2O_5

× 85

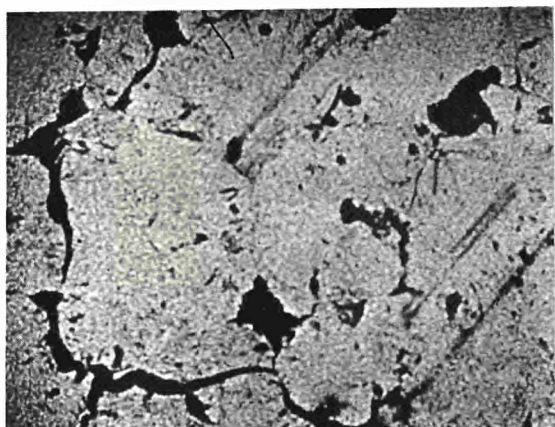
Figures 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6



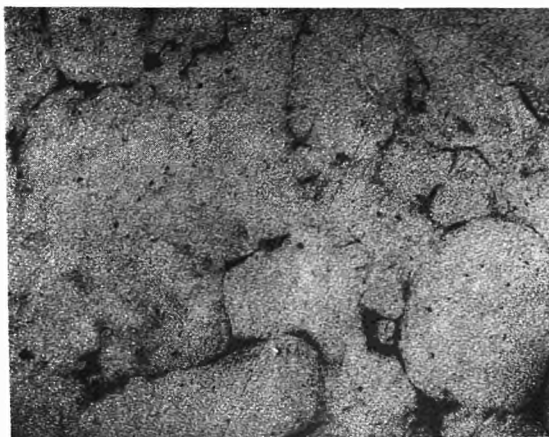
7 - $1/4\%$ La_2O_3 (nitrate) $\times 29$



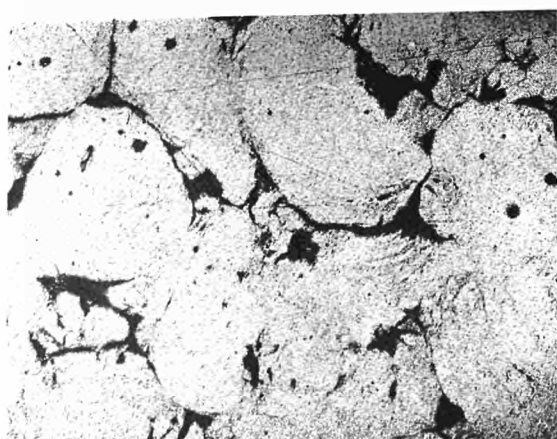
8 - $1/2\%$ La_2O_3 (nitrate) $\times 29$



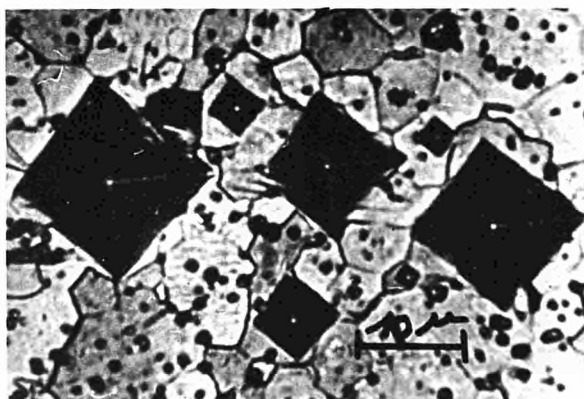
9 - 1% La_2O_3 (nitrate) $\times 29$



10 - $1/4\%$ La_2O_3 $\times 29$

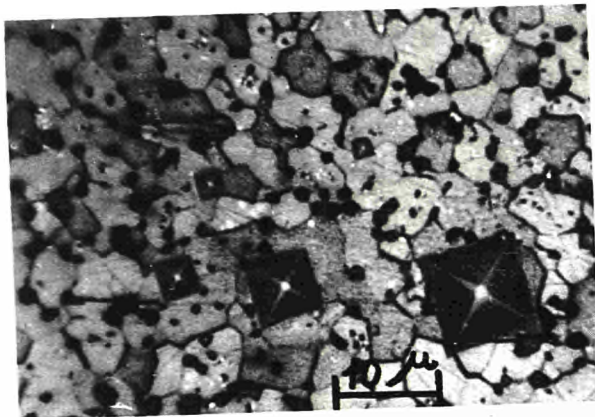


11 - 1% La_2O_3 $\times 29$



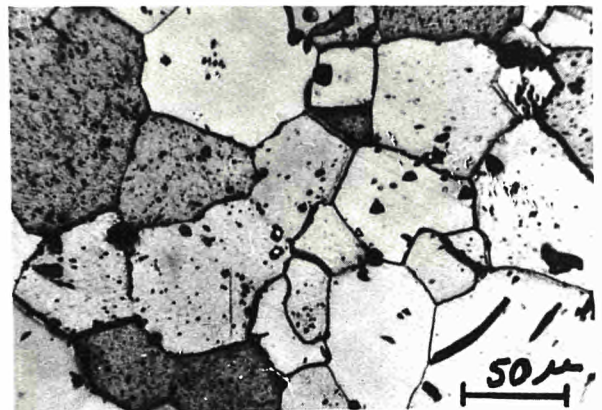
12 - 1% La_2O_3 $\times 1600$

Figures 7 - 8 - 9 - 10 - 11 - 12



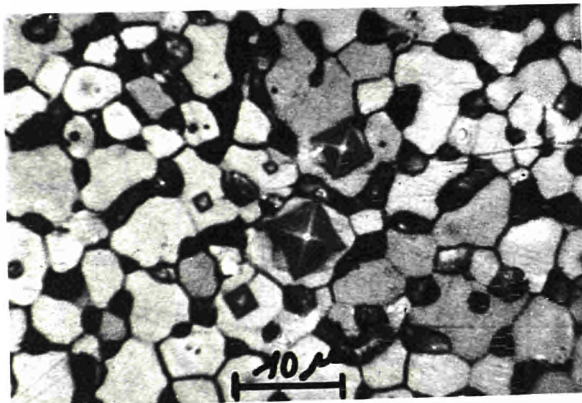
13 - $\frac{1}{2}\%$ Y_2O_3

$\times 1600$



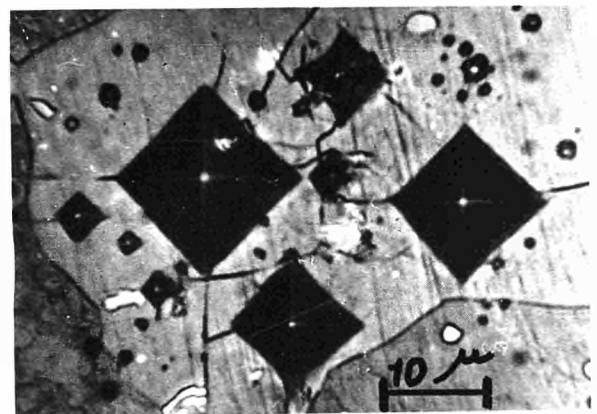
14 - $\frac{1}{2}\%$ Nb_2O_5

$\times 350$



15 - 1% BaO

$\times 1600$



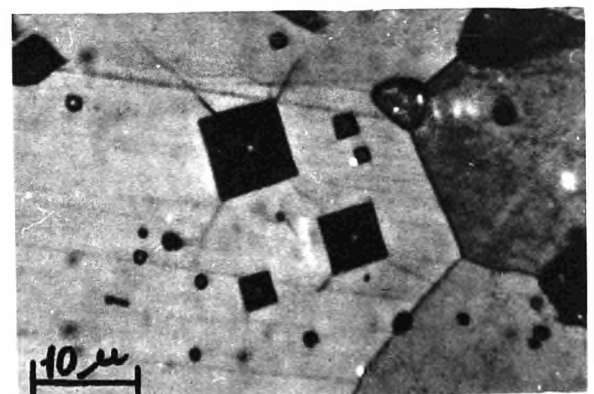
16 - 1% Nb_2O_5

$\times 1600$



17 - 1% Nb_2O_5

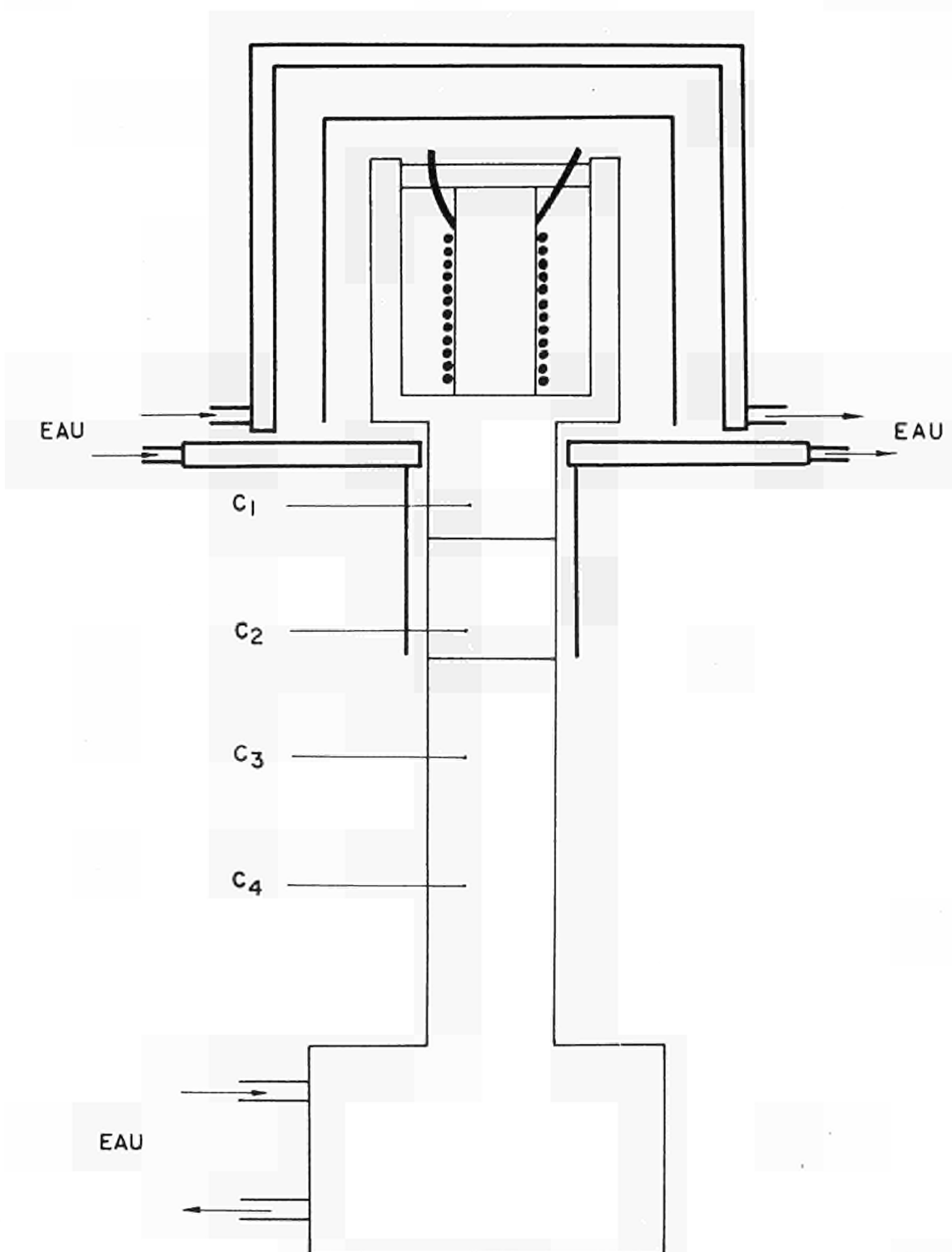
$\times 1000$



18 - $\frac{1}{4}\%$ Nb_2O_5

$\times 1600$

Figures 13 - 14 - 15 - 16 - 17 - 18

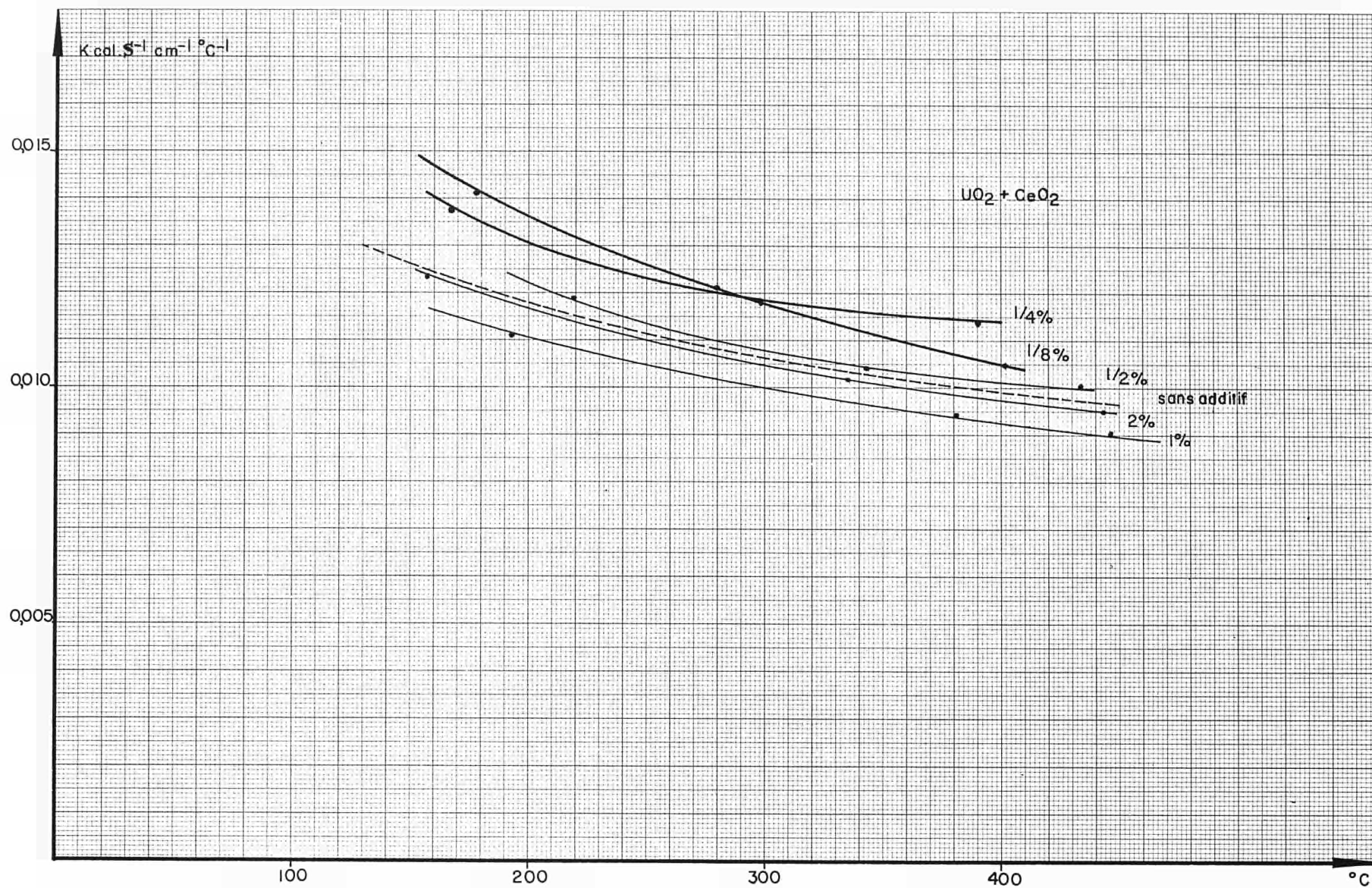


CONDUCTIVITÉ THERMIQUE

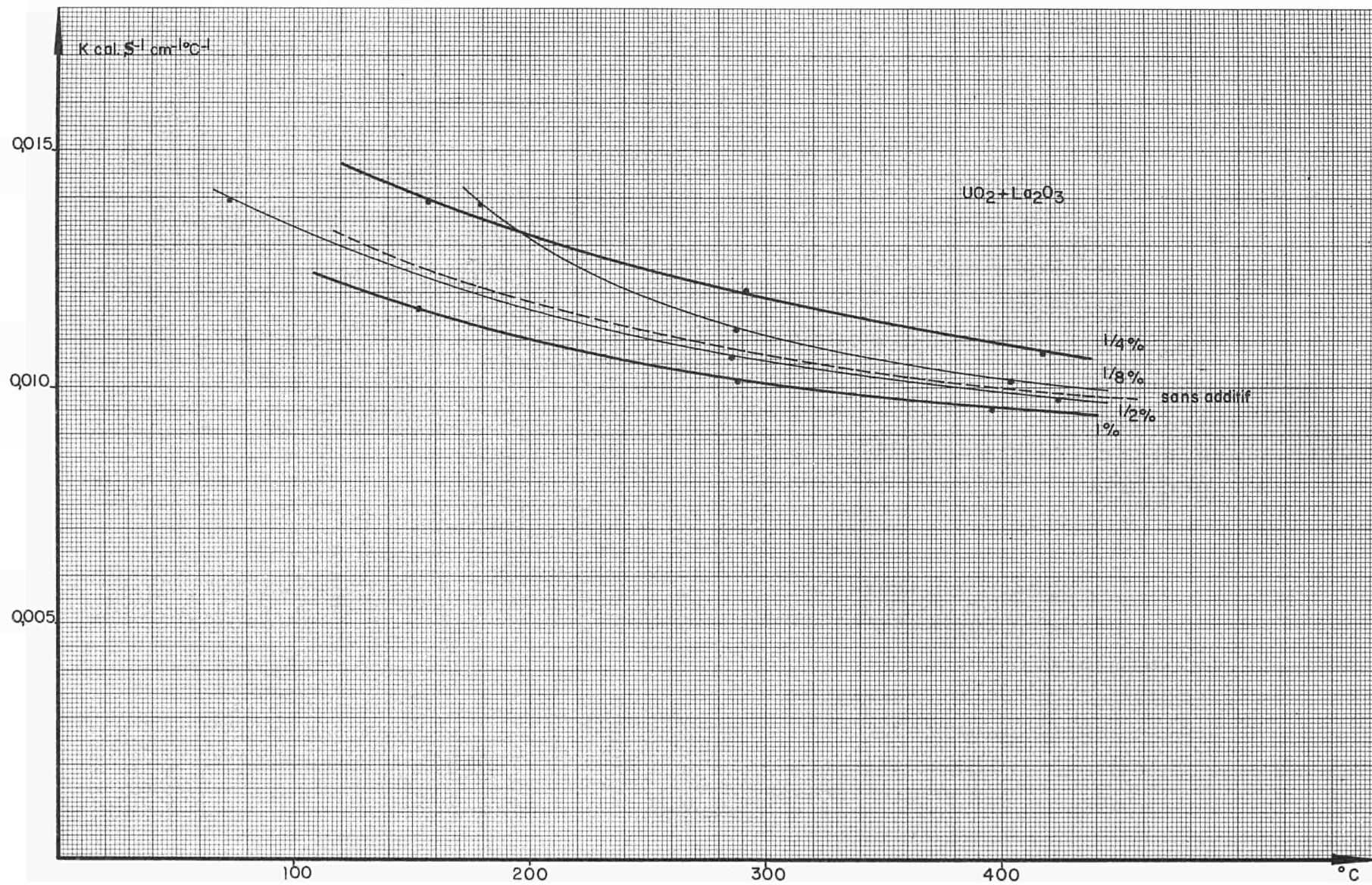
schema de principe

Graphique 1

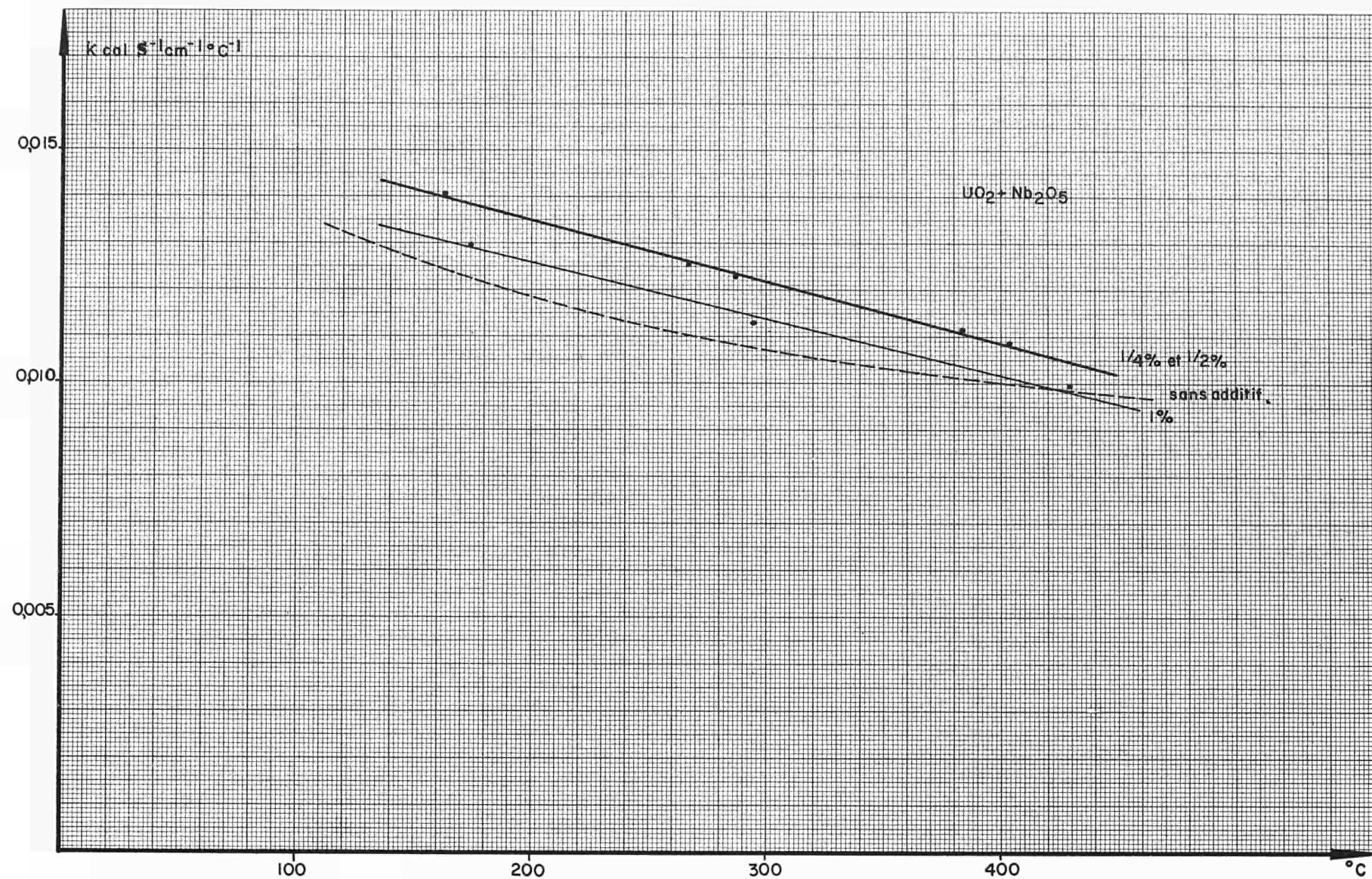
Graphique 2



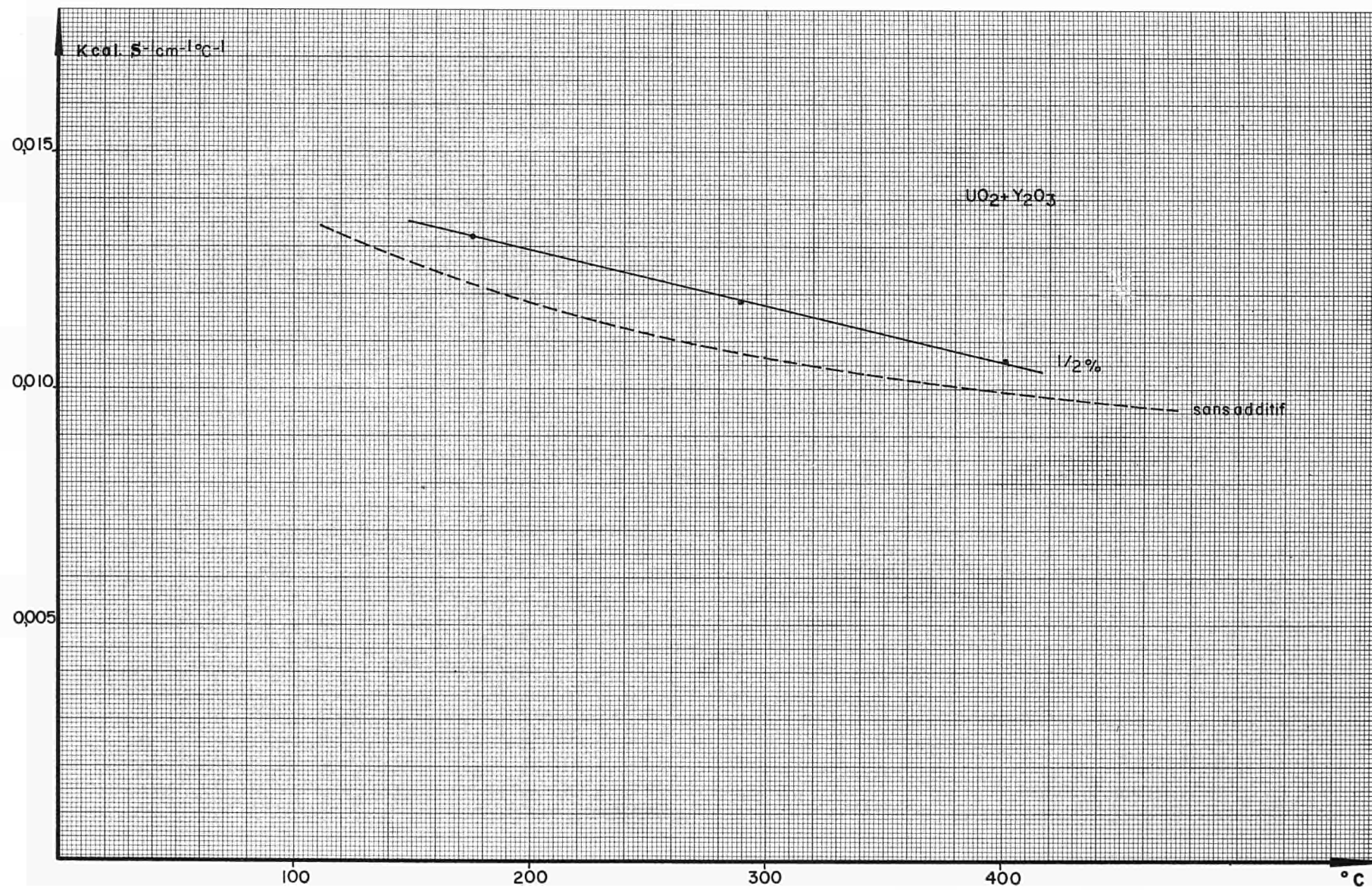
Graphique 3



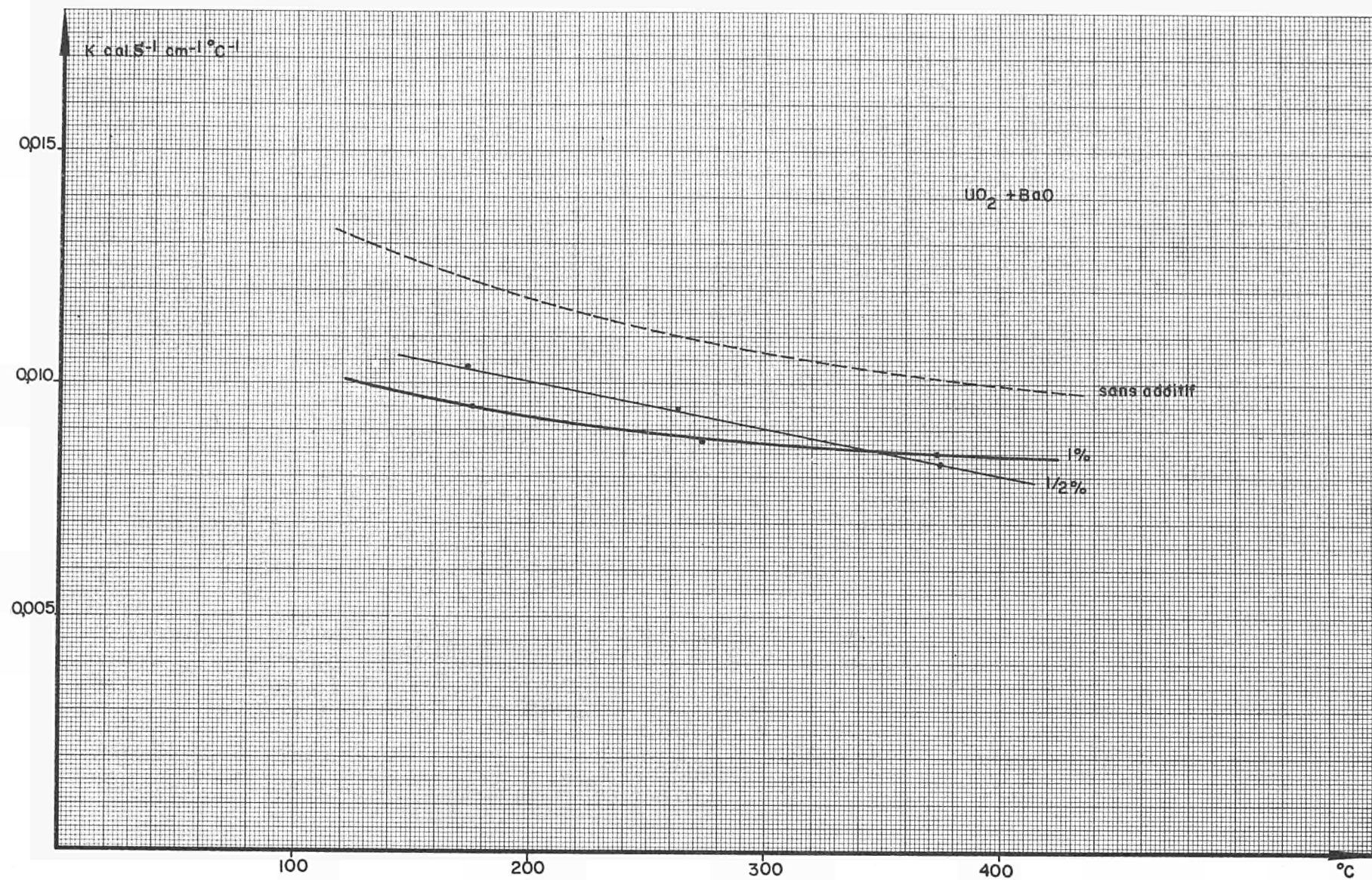
Graphique 4



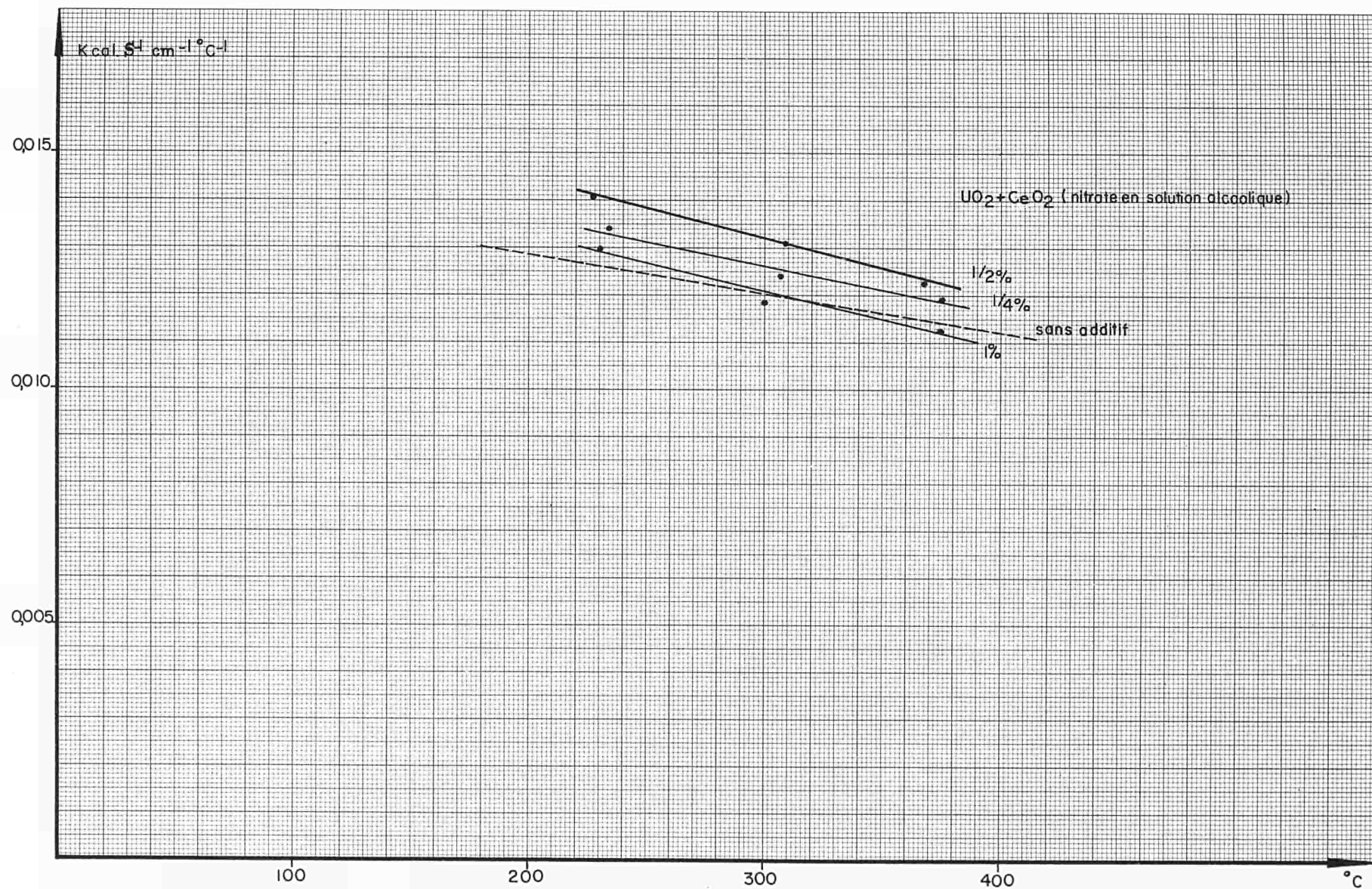
Graphique 5



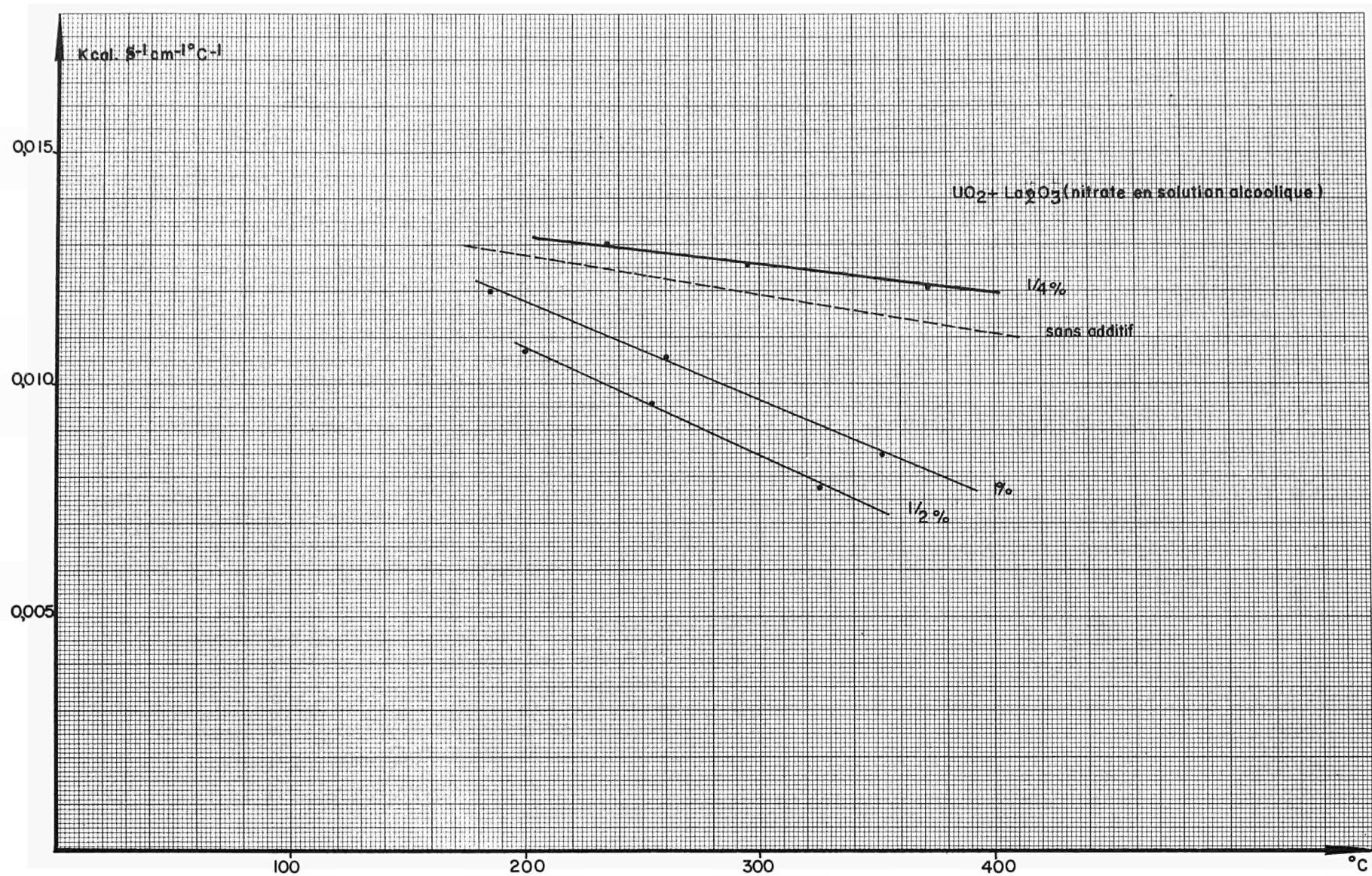
Graphique 6



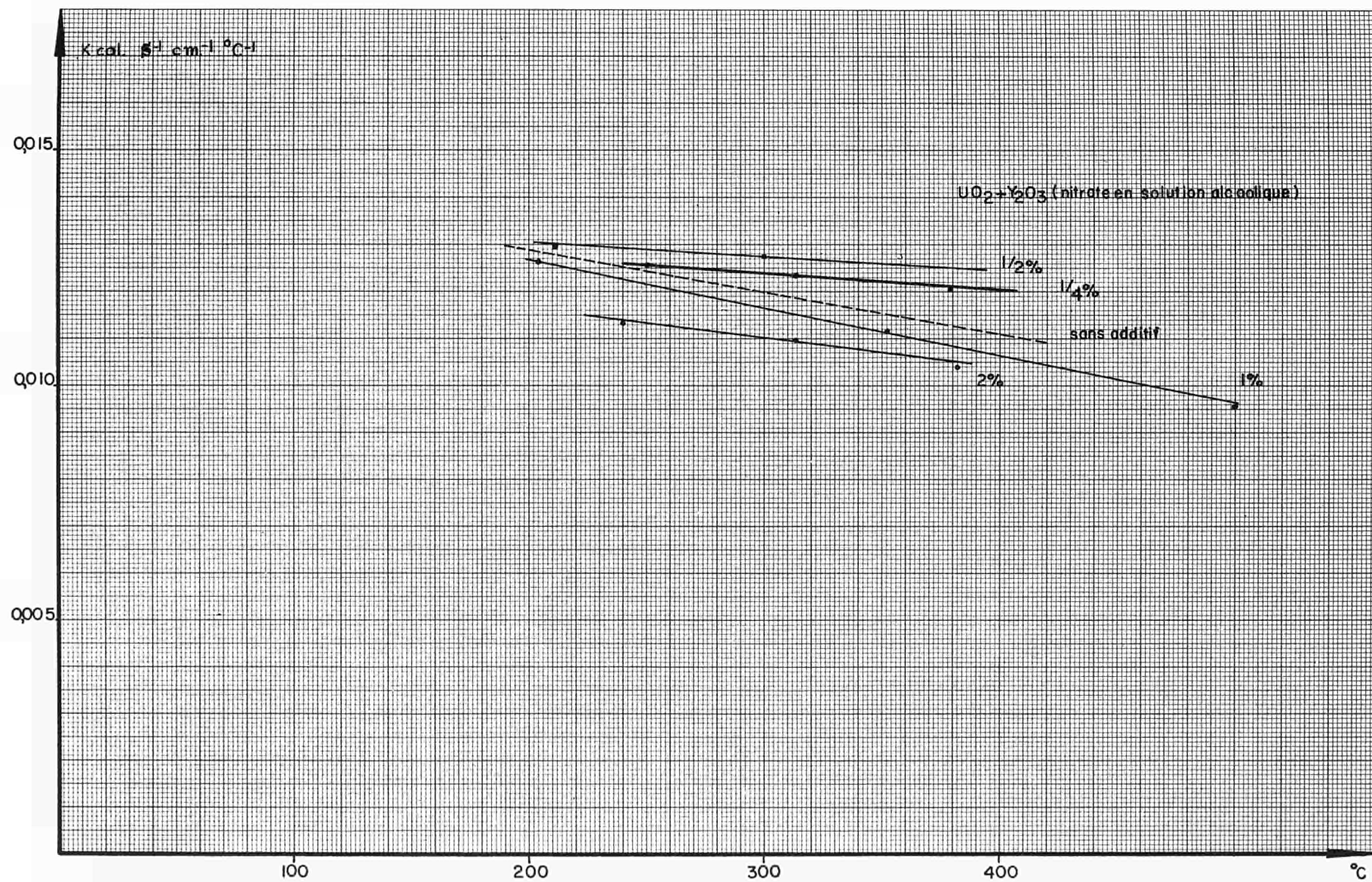
Graphique 7



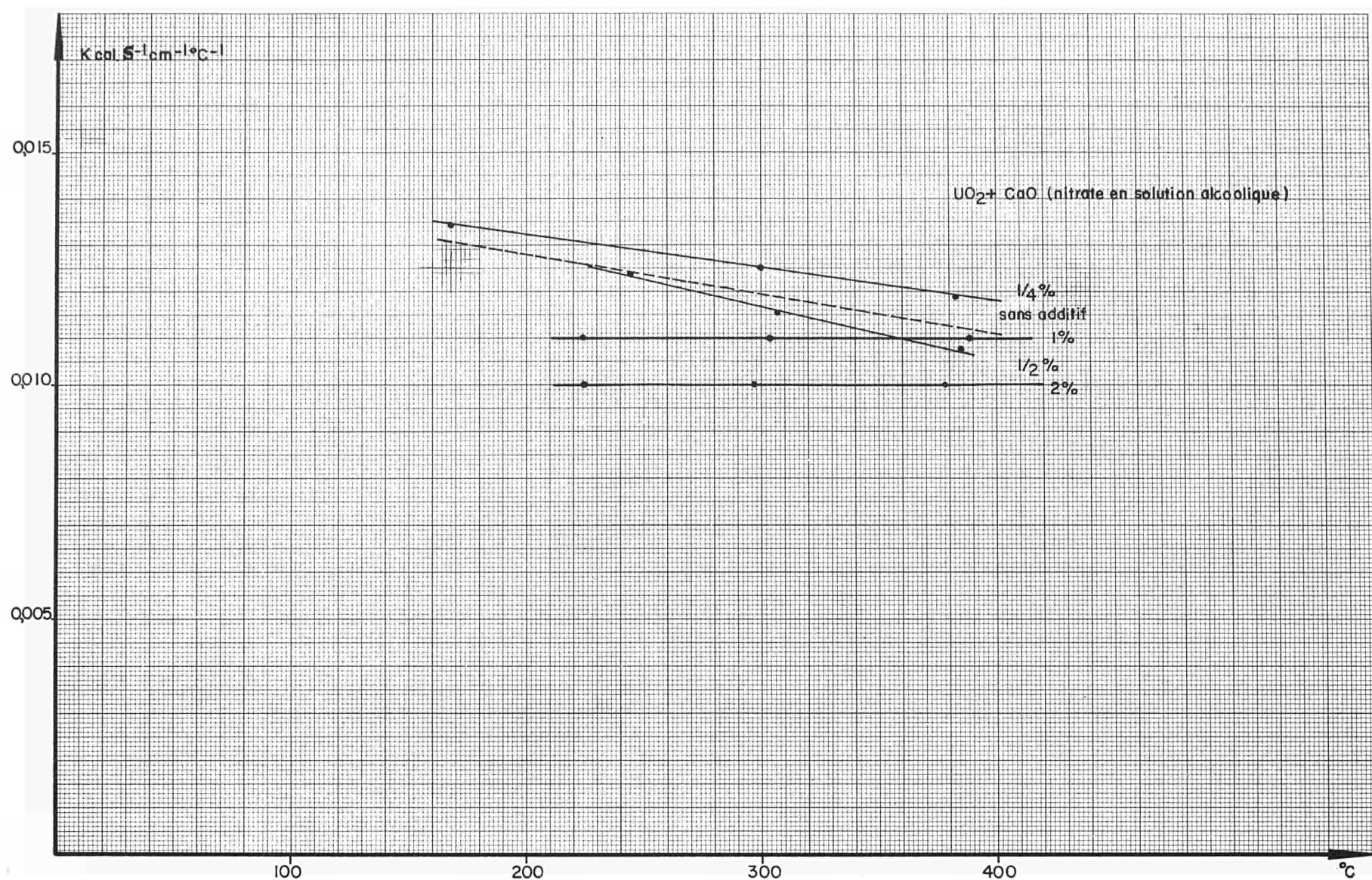
Graphique 8



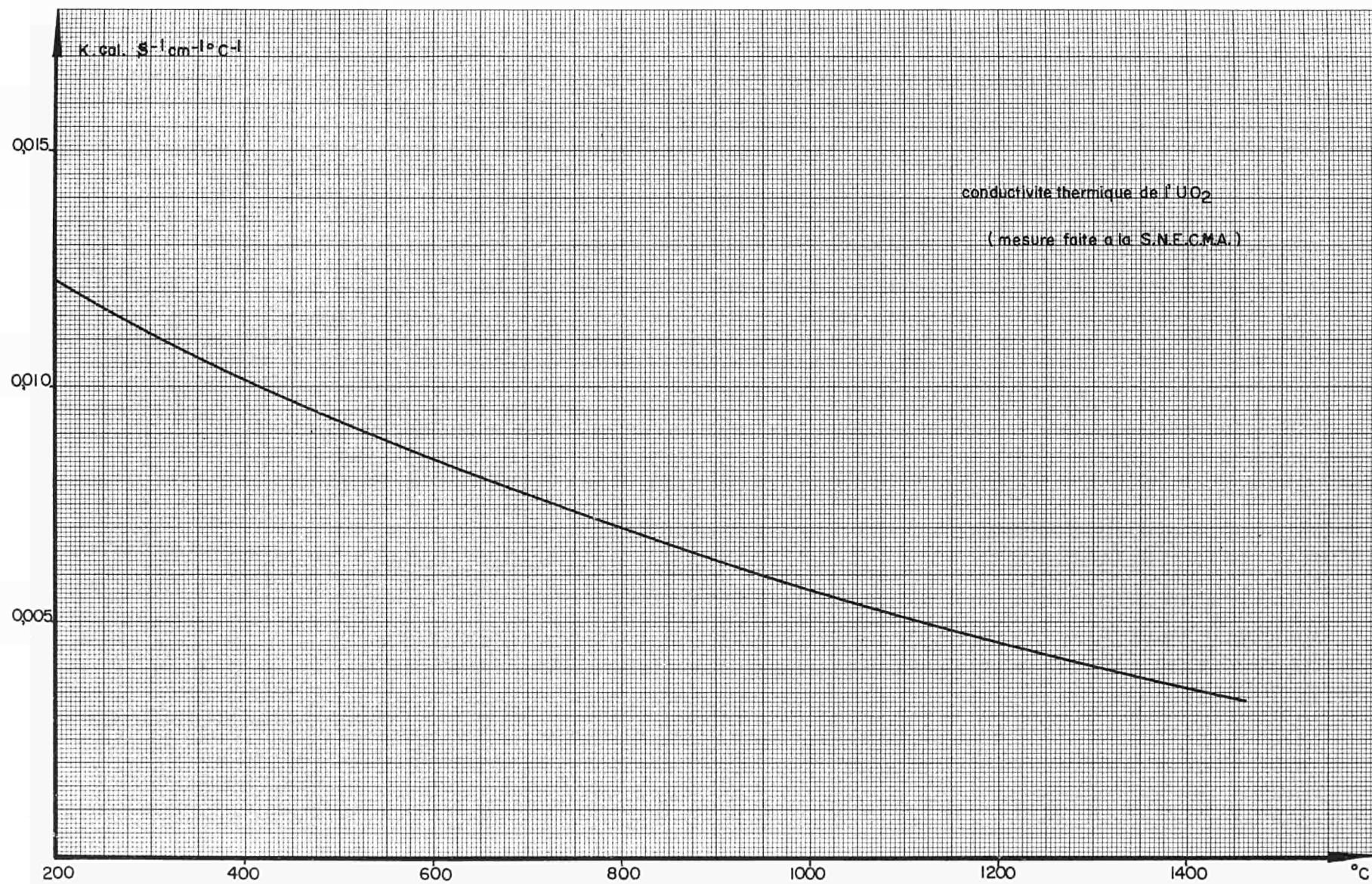
Graphique 9



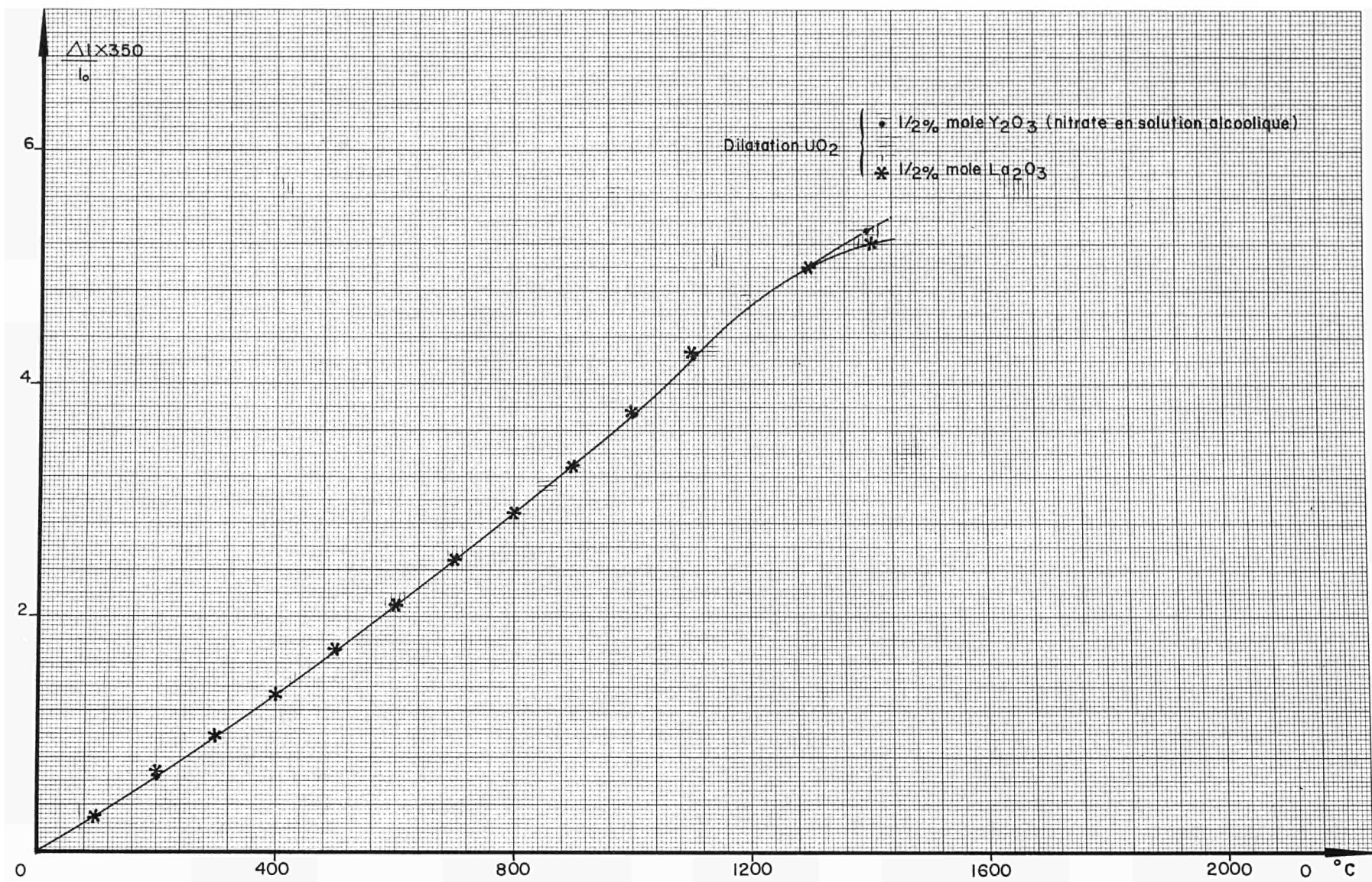
Graphique 10



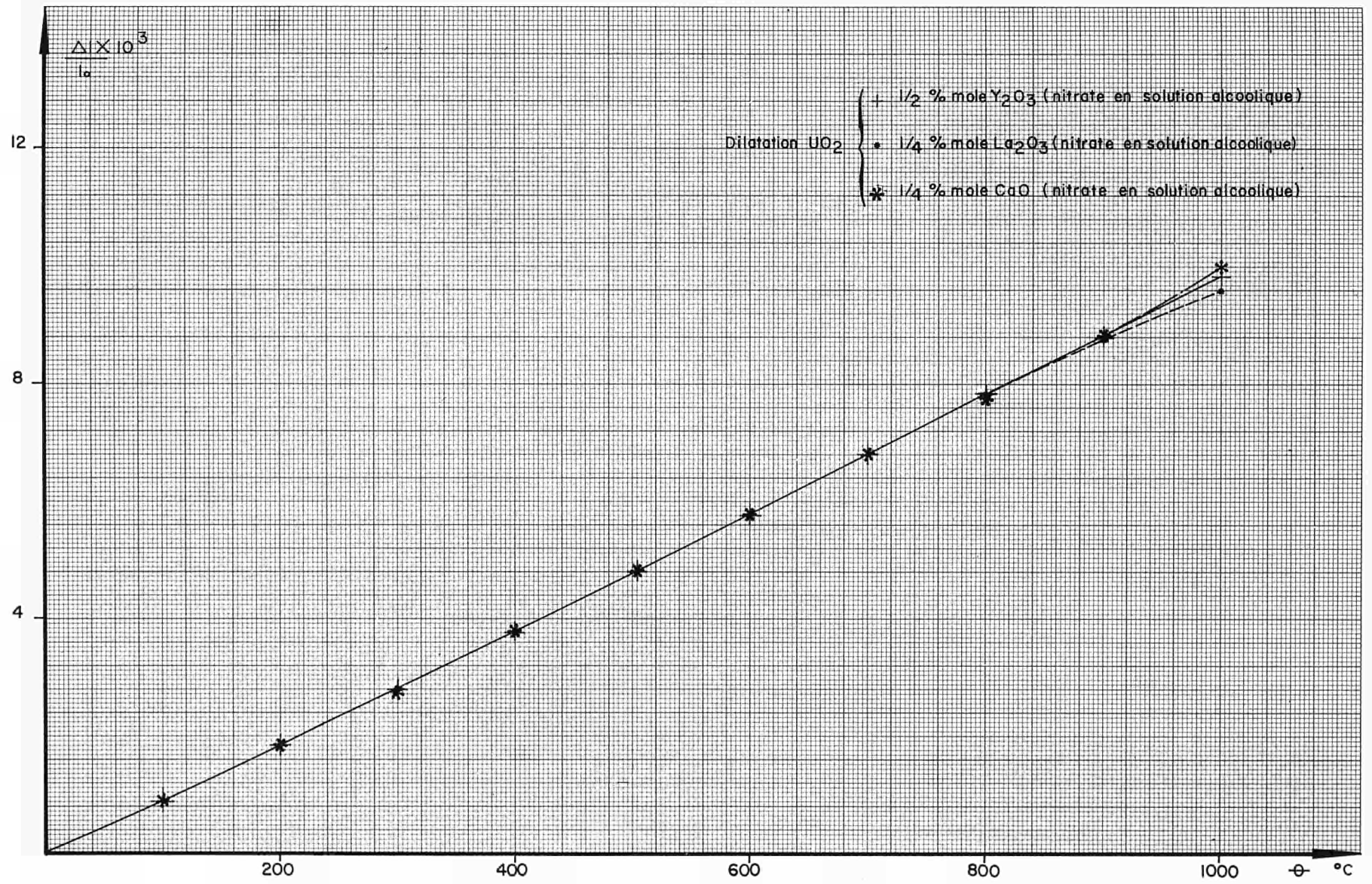
Graphique 11



Graphique 12



Graphique 13



CDNA000005FRC